

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-270435

(43)Date of publication of application : 25.09.2003

(51)Int.Cl. G02B 5/30
G02F 1/1335
G02F 1/13363

(21)Application number : 2002-068467

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 13.03.2002

(72)Inventor : MURAKAMI TOSHIHIDE

(54) WIDE-BAND WAVELENGTH PLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a 1/4-wavelength plate which has superior sharpness of a display and has no decrease in the sharpness and is usable for a wide-wavelength band when installed on a liquid crystal display and used.

SOLUTION: The wide-band 1/4-wavelength plate is manufactured by stacking a 1/2-wavelength plate (A) and a 1/4-wavelength plate (B); and at least one of the plates consists principally of alicyclic structure containing polymer resin and the both are characterized in that the ratio $Re(450)/Re(550)$ of the retardation value $[Re(660)]$ measured at 25° C with a 550 nm wavelength and the retardation value $[Re(450)]$ measured at 25° C with a 450 nm wavelength is ≤ 1.007 and a volatile component content is ≤ 0.1 wt.%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-270435

(P2003-270435A)

(43) 公開日 平成15年9月25日 (2003.9.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
G 0 2 B 5/30		G 0 2 B 5/30	2 H 0 4 9
G 0 2 F 1/1335	5 1 0	G 0 2 F 1/1335	2 H 0 9 1
1/13363		1/13363	

(21) 出願番号	特願2002-68467 (P2002-68467)	(71) 出願人	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(22) 出願日	平成14年3月13日 (2002.3.13)	(72) 発明者	村上 俊秀 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社総合開発センター内
		F ターム (参考)	2H049 BA03 BA07 BA25 BA27 BB03 BB33 BB42 BB43 BB51 BB62 BC03 BC09 BC12 BC22 2H091 FA08X FA08Z FA11X FA11Z FB02 FC07 FC22 FD10 FD23 KA02 LA04 LA17

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 9 頁)

(54) 【発明の名称】 広帯域波長板

(57) 【要約】

【課題】 液晶ディスプレイ上に設置して使用した場合に、表示の鮮明度に優れ、高温高湿下などで長期に使用してもその鮮明度が低下せず、広波長帯域において使用可能な1/4波長板を提供すること。

【解決手段】 少なくとも一方が脂環式構造含有重合体樹脂を主成分とし、いずれもが、25℃、波長550nmで測定したレターデーション値 [Re (550)] と、25℃、波長450nmで測定したレターデーション値 [Re (450)] との比 $Re (450) / Re (550)$ が1.007以下であり、いずれもが、揮発成分含有量が0.1重量%以下である、1/2波長板 (A) と1/4波長板 (B) とを積層して広帯域1/4波長板を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1/2波長板(A)と1/4波長板(B)とを積層してなる広帯域1/4波長板であり、1/2波長板(A)又は1/4波長板(B)の少なくとも一方が脂環式構造含有重合体樹脂からなり、1/2波長板(A)及び1/4波長板(B)のいずれについても、波長550nmで測定したレターデーション値[Re(550)]と波長450nmで測定したレターデーション値[Re(450)]との比 $Re(450)/Re(550)$ が1.007以下であり、1/2波長板(A)及び1/4波長板(B)のいずれについても、揮発成分含有量が0.1重量%以下である、広帯域1/4波長板。

【請求項2】 波長550nmで測定した、1/2波長板(A)のレターデーション値 $Re(550)_A$ が $[265 \pm 5]$ nmであり、1/4波長板(B)のレターデーション値 $Re(550)_B$ が $[Re(550)_A/2 \pm 5]$ nmである請求項1記載の広帯域1/4波長板。

【請求項3】 1/2波長板(A)の遅相軸と、1/4波長板(B)の遅相軸との交差角が $57^\circ \sim 63^\circ$ となるように積層された請求項1記載の広帯域1/4波長板。

【請求項4】 1/2波長板(A)及び1/4波長板(B)のいずれについても、飽和吸水率が0.01%以下である請求項1記載の広帯域1/4波長板。

【請求項5】 偏光板に請求項1乃至4記載の広帯域1/4波長板を積層してなる円偏光板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、1/2波長板と1/4波長板とを積層してなる広帯域1/4波長板及びそれに偏光板を積層してなる円偏光板に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂シートを延伸してレターデーションを持たせたフィルムは、波長板として機能し得る。このような延伸フィルム1枚を用いてなる1/2波長板や1/4波長板が知られていた。しかし1枚の延伸フィルムを用いてなる1/4波長板の場合、その位相差が波長毎に異なり、1/4波長板として機能しうる波長が特定のものに限られるという問題点があった。すなわち、例えば、波長が550nmの光に対しては1/4波長板として機能しても、波長が450nmや650nmの光に対しては1/4波長板として機能しないため、例えば偏光板に接着して円偏光板とし、それをディスプレイ等の表面反射を抑制するための反射防止フィルターとして用いた場合、波長が550nmでない光に対しては十分な反射防止機能を発揮せず、特に青色系の光に対する反射防止機能に乏しくて、ディスプレイ等が青く見える問題点があった。また、反射型液晶表示装置に用いた場合、特に黒表示をした場合に波長によっては光漏れが生

じるためにコントラストが低下する問題があった。

【0003】この問題を解決するために、1/4波長と1/2波長の位相差を与える複数の延伸フィルムを光軸を交差させて積層してなる1/4波長板が提案されている(特開平5-100114号公報)。これによれば、広い波長域にわたり1/4波長の位相差を与えることができる。また、特開平11-231132号公報には、単色光に対して1/2波長の位相差を与える延伸フィルムと1/4波長の位相差を与える延伸フィルムをそれらの光軸を交差させて積層してなり、かつ前記延伸フィルムの少なくとも1枚が波長633nmの光に対する光弾性係数が $50 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ 以下、複屈折率差 Δn_1 、 Δn_2 の波長依存性が波長400nm(Δn_1)と550nm(Δn_2)の光に基づいて $\Delta n_1/\Delta n_2 < 1.05$ のものであることを特徴とする1/4波長板が提案されている。しかし、これらの波長板によっても、液晶ディスプレイ上に設置したときに、ディスプレイのコントラストの鮮明度や長期使用における品質維持を十分に満足できるものではなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、液晶ディスプレイ上に設置して使用した場合に、表示の鮮明度に優れ、高温高湿下などで長期に使用してもその鮮明度が低下せず、広波長帯域において使用可能な1/4波長板を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、1/2波長板と1/4波長板とを貼り合せて広帯域1/4波長板にするにあたり、少なくとも一方の波長板の材料に脂環式構造含有重合体樹脂を用い、いずれの波長板もレターデーションの波長依存性が特定値以下で、且つ、揮発成分の含有量が特定値以下のものを使用することにより、得られた貼り合せ板を液晶ディスプレイ上に設置して使用した場合に、該ディスプレイの黒表示が鮮明になり、高温高湿環境下で長期に使用しても、ディスプレイの縁周辺部等が白くなる白抜け欠陥等が発生しないことを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0006】かくして本発明によれば、(1)1/2波長板(A)と1/4波長板(B)とを積層してなる広帯域1/4波長板であり、1/2波長板(A)又は1/4波長板(B)の少なくとも一方が脂環式構造含有重合体樹脂からなり、1/2波長板(A)及び1/4波長板(B)のいずれについても、波長550nmで測定したレターデーション値[Re(550)]と波長450nmで測定したレターデーション値[Re(450)]との比 $Re(450)/Re(550)$ が1.007以下であり、1/2波長板(A)及び1/4波長板(B)のいずれについても、揮発成分含有量が0.1重量%以下である、広帯域1/4波長板、(2)波長550nmで

測定した、1/2波長板(A)のレターデーション値 $Re(550)_A$ が $[265 \pm 5]$ nmであり、1/4波長板(B)のレターデーション値 $Re(550)_B$ が $[Re(550)_A / 2 \pm 5]$ nmである上記(1)記載の広帯域1/4波長板、(3)1/2波長板(A)の遅相軸と、1/4波長板(B)の遅相軸との交差角が $57^\circ \sim 63^\circ$ となるように積層された上記(1)記載の広帯域1/4波長板、(4)1/2波長板(A)及び1/4波長板(B)のいずれについても、飽和吸水率が0.01%以下である上記(1)記載の広帯域1/4波長板、(5)偏光板に上記(1)乃至(4)記載の広帯域1/4波長板を積層してなる円偏光板、がそれぞれ提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の広帯域1/4波長板は、1/2波長板(A)と1/4波長板(B)とを積層してなり、1/2波長板(A)又は1/4波長板(B)の少なくとも一方が脂環式構造含有重合体樹脂からなり、1/2波長板(A)及び1/4波長板(B)のいずれについても、波長550 nmで測定したレターデーション値 $[Re(550)]$ と、波長450 nmで測定したレターデーション値 $[Re(450)]$ との比 $Re(450)/Re(550)$ が1.007以下、好ましくは1.006以下であり、1/2波長板(A)及び1/4波長板(B)のいずれについても、揮発成分含有量が0.1重量%以下、好ましくは0.05重量%以下であることを特徴とする。本発明の広帯域1/4波長板は、レターデーション値(Re)と波長 λ の比 Re/λ の値が、波長400 nm～700 nmの広い領域に亘って殆ど変化しない。 $Re(450)/Re(550)$ が1.007を超えると反射型液晶ディスプレイ上に設置したときに、ディスプレイのコントラストの鮮明度が低下する。また、揮発成分含有量が0.1重量%を超えると、使用時に該揮発成分が外部に放出されて波長板に寸法変化が生じて内部応力が発生することにより、反射型液晶表示装置に用いた場合に、黒表示が部分的に薄くなる(白っぽく見える)などの表示ムラが発生するおそれがある。したがって揮発成分含有量が上記範囲にあると、長期使用してもディスプレイの表示ムラが発生せずに安定する。さらに1/2波長板(A)及び1/4波長板(B)のいずれについても、飽和吸水率が0.01%以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.007%以下である。飽和吸水率が0.01%を超えると、使用時に吸湿により波長板に寸法変化が生じて内部応力が発生することにより、反射型液晶表示装置に用いた場合に、黒表示が部分的に薄くなる(白っぽく見える)などの表示ムラが発生するおそれがある。したがって飽和吸水率が上記範囲にあると、長期使用してもディスプレイの表示ムラが発生せずに安定する。

【0008】本発明の広帯域1/4波長板は、波長55

0 nmで測定した、1/2波長板(A)のレターデーション値 $Re(550)_A$ が好ましくは $[265 \pm 5]$ nm、より好ましくは $[265 \pm 3]$ nmであり、1/4波長板(B)のレターデーション値 $Re(550)_B$ が、好ましくは $[Re(550)_A / 2 \pm 5]$ nm、より好ましくは $[Re(550)_A / 2 \pm 3]$ nmである。 $Re(550)_A$ が $[265 \pm 5]$ nmの範囲にあり、 $Re(550)_B$ が $[Re(550)_A / 2 \pm 5]$ nmの範囲にあると、両者を積層して得られる1/4波長板がより広帯域で使用できる。1/2波長板(A)及び1/4波長板(B)の波長550 nmでの面内のレターデーション値(Re)のパラツキは、好ましくは ± 5 nm、より好ましくは ± 3 nm、さらに好ましくは ± 2 nmである。1/2波長板(A)及び1/4波長板(B)のReのパラツキが上記範囲にあると、両者を積層して得られる1/4波長板の光学的均一性に優れ、例えば偏光板に接着して円偏光板とし、それをディスプレイ等の表面反射を抑制するための反射防止フィルターとして用いた場合に反射光が部分的に着色するなどの不具合がない。さらに本発明の広帯域1/4波長板は、1/2波長板(A)の遅相軸と、1/4波長板(D)の遅相軸との交差角が好ましくは $56^\circ \sim 62^\circ$ 、より好ましくは $57^\circ \sim 61^\circ$ となるように積層する。それぞれの波長板の遅相軸の交差角が上記範囲にあると、広帯域性に優れた1/4波長板が得られる。遅相軸とは位相差フィルムに直線偏光を入射させた際に、位相の遅れが最大になる方向であり、位相差フィルムが延伸された樹脂フィルムの場合、通常はその延伸方向、またはそれと直交する方向である。

【0009】1/2波長板(B)及び1/4波長板(C)の少なくとも一方は、脂環式構造含有重合体樹脂からなるものである。脂環式構造含有重合体樹脂は、重合体の繰り返し単位中に脂環式構造を含有するものであり、脂環式構造は主鎖及び側鎖のいずれにあってもよい。脂環式構造としては、シクロアルカン構造、シクロアルケン構造などが挙げられるが、熱安定性等の観点からシクロアルカン構造が好ましい。脂環式構造を構成する炭素原子数は、通常4～30個、好ましくは5～20個、より好ましくは5～15個である。脂環式構造を構成する炭素原子数がこの範囲にあると、耐熱性及び柔軟性に優れた保護層が得られる。脂環式構造を有する繰り返し単位の脂環式構造含有重合体樹脂中の割合は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上である。脂環式構造を有する繰り返し単位の割合が過度に少ないと耐熱性が低下し好ましくない。なお、脂環式構造含有重合体樹脂における脂環式構造を有する繰り返し単位以外の繰り返し単位は使用目的に応じて適宜選択される。

【0010】脂環式構造含有重合体樹脂の具体例として

は、(1) ノルボルネン系重合体、(2) 単環の環状オレフィンの重合体、(3) 環状共役ジエンの重合体、(4) ビニル脂環式炭化水素重合体、及び(1)～(4)の水素化物などが挙げられる。これらの中でも、耐熱性、機械的強度等の観点から、ノルボルネン系重合体水素化物、ビニル脂環式炭化水素重合体及びその水素化物などが好ましい。

【0011】ノルボルネン系重合体は、ノルボルネン及びその誘導体、テトラシクロドデセン及びその誘導体、ジシクロペンタジエン及びその誘導体、メタノテトラヒドロフルオレンおよびその誘導体などのノルボルネン系モノマーの主成分とするモノマーの重合体であり、具体的には、①ノルボルネン系モノマーの開環重合体、②ノルボルネン系モノマーとこれと開環共重合可能なその他のモノマーとの開環共重合体、③ノルボルネン系モノマーの付加重合体、④ノルボルネン系モノマーとこれと共重合可能なその他のモノマーとの付加共重合体、及び①～④の水素添加物などが挙げられる。これらの中でも、耐熱性、機械的強度等の観点から、ノルボルネン系モノマーの開環重合体水素化物が最も好ましい。本発明においては、上記脂環式構造含有樹脂の中で、ビシクロ

〔3. 3. 0〕オクタン構造を有する繰り返し単位を、重合体中に55～90重量%含有するものを用いるのが好ましい。ビシクロ〔3. 3. 0〕オクタン構造を有する繰り返し単位の重合体中の含有量が上記範囲の脂環式構造含有重合体樹脂を用いることにより、レターデーションのバラツキが小さく、高倍率に延伸しても機械的強度に優れる波長板が得られる。脂環式構造含有重合体樹脂中のビシクロ〔3. 3. 0〕オクタン構造を有する繰り返し単位の含有量を上記範囲とするためには、ノルボルネン環に五員環が結合した構造を有するノルボルネン系モノマーを合計含有量で55～90重量%含有するモノマー混合物を公知のメタセシス開環重合法により重合した後に、環の炭素-炭素不飽和結合を公知の方法で水素添加する。ノルボルネン環に五員環が結合した構造を有するノルボルネン系モノマーとしては、トリシクロ

〔4. 3. 0. 1^{2, 5}〕デカー-3, 7-ジエン (慣用名ジシクロペンタジエン) 及びその誘導体 (環に置換基を有するもの)、7, 8-ベンゾトリシクロ〔4. 3. 0. 1^{2, 5}〕デカー-3-エン (1, 4-メタノー-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレンともいう：慣用名メタノテトラヒドロフルオレン) 及びその誘導体などが挙げられる。これらのモノマーは単独で用いても組み合わせで用いてもよい。本発明においては、上記のノルボルネン環に五員環が結合した構造を有するノルボルネン系モノマーに、これらと共重合可能な他のモノマーを、開環共重合させることができる。共重合可能なモノマーとしては、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン (慣用名：ノルボルネン) 及びその誘導体、テトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}〕ドデカー-3

ーエン (慣用名：テトラシクロドデセン) 及びその誘導体などのノルボルネン系モノマー；シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどのモノ環状オレフィン類及びその誘導体；シクロヘプタジエン、シクロヘキサジエンなどの環状共役ジエン及びその誘導体；などが挙げられる。

【0012】上記のモノマーは、例えば、ルテニウム、オスミウムなどの金属のハロゲン化物と、硝酸塩またはアセチルアセトン化合物、及び還元剤とからなる触媒；あるいは、チタン、ジルコニウム、タングステン、モリブデンなどの金属のハロゲン化物またはアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる触媒；を用いてメタセシス開環重合する。得られた上記開環重合体は、重合溶液に、ニッケル、パラジウムなどの遷移金属を含む公知の水素化触媒を添加し、炭素-炭素不飽和結合を好ましくは90%以上水素化する。

【0013】ノルボルネン系重合体、単環の環状オレフィンの重合体又は環状共役ジエンの重合体の分子量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、シクロヘキサン溶液 (重合体樹脂が溶解しない場合はトルエン溶液) のゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーで測定したポリイソブレンまたはポリスチレン換算の重量平均分子量で、通常5, 000～500, 000、好ましくは8, 000～200, 000、より好ましくは10, 000～100, 000の範囲であるときに、フィルムの機械的強度、及び成形加工性とが高度にバランスされて好適である。

【0014】ビニル脂環式炭化水素重合体は、ビニルシクロアルカン又はビニルシクロアルケン由来の繰り返し単位を有する重合体であり、例えば、ビニルシクロヘキセン、ビニルシクロヘキサンなどの、ビニル基を有するシクロアルカンやビニル基を有するシクロアルケン、すなわちビニル脂環式炭化水素化合物の重合体及びその水素化物；スチレン、 α -メチルスチレンなどのビニル芳香族炭化水素化合物の重合体の芳香環部分の水素化物；などを用いることができる。ビニル脂環式炭化水素重合体は、ビニル脂環式炭化水素化合物やビニル芳香族炭化水素化合物と、これらの単量体と共重合可能な他の単量体とのランダム共重合体、ブロック共重合体などの共重合体及びその水素化物であってもよい。ブロック共重合体としては、ジブロック、トリブロック、またはそれ以上のマルチブロックや傾斜ブロック共重合体などが挙げられるが、特に制限はない。ビニル脂環式炭化水素重合体の分子量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、シクロヘキサン溶液 (重合体樹脂が溶解しない場合はトルエン溶液) のゲル・パーミエーション・クロマトグラフ法で測定したポリイソブレンまたはポリスチレン換算の重量平均分子量で、通常10, 000～300, 000、好ましくは15, 000～250, 000、より好ましくは20, 000～200, 000の範囲であると

きに、成形体の機械的強度及び成形加工性が高度にバランスされて好適である。

【0015】本発明で使用する脂環式構造含有重合体樹脂のガラス転移温度 (T_g) は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、好ましくは 80°C 以上、より好ましくは $130^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲である。この範囲において、高温下での使用においても変形や応力が生じることがなく耐久性に優れる。

【0016】本発明においては、 $1/2$ 波長板 (A) 及び $1/4$ 波長板 (B) の少なくとも一方を上記脂環式構造含有重合体樹脂を用いて製造する。具体的には、上記脂環式構造含有重合体樹脂をシート状に成形し延伸する。脂環式構造含有重合体樹脂をシート状に成形する方法としては、加熱溶融成形法、溶液流延法のいずれも用いることができるが、シート中の揮発成分を低減させる観点から加熱溶融成形法を用いることが好ましい。加熱溶融成形法は、さらに詳細に、押出成形法、プレス成形法、インフレーション成形法、射出成形法、ブロー成形法、延伸成形法などに分類できる。これらの方法の中で、機械的強度、表面精度等に優れた波長板を得るためには、溶融押出成形を用いるのが好ましい。成形条件は、使用目的や成形方法により適宜選択されるが、溶融押出成形による場合は、シリンダー温度が、好ましくは $100 \sim 400^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $150 \sim 350^\circ\text{C}$ の範囲で適宜設定される。上記シートの厚みは、好ましくは $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $30 \sim 200 \mu\text{m}$ である。

【0017】上記シートの延伸は、該透明樹脂のガラス転移温度を T_g とするとき、好ましくは $T_g - 30^\circ\text{C}$ から $T_g + 60^\circ\text{C}$ の温度範囲、より好ましくは $T_g - 10^\circ\text{C}$ から $T_g + 50^\circ\text{C}$ の温度範囲にて、好ましくは $1.0 \sim 2$ 倍の延伸倍率で行う。延伸は一軸延伸でも二軸延伸でもよいが、一軸延伸の場合の延伸方向は、シートが押出成形で得られたものである場合には、樹脂の機械的流れ方向 (押出方向) であることが好ましく、延伸方法は自由収縮一軸延伸法、幅固定一軸延伸法などが好ましい。また、延伸速度は、好ましくは $5 \sim 1000 \text{ mm/秒}$ 、より好ましくは $10 \sim 750 \text{ mm/秒}$ である。延伸速度が上記範囲にあると、延伸制御が容易となり、さらに面精度やレターデーションの面内バラツキが小さい波長板が得られる。

【0018】本発明において、 $1/2$ 波長板 (A) と $1/4$ 波長板 (B) とを積層する方法は、粘着剤により貼り合せる方法、熱溶着や超音波融着により貼り合せる方法、共押出法などの、波長板を貼り合せる公知の方法を用いることができるが、広帯域 $1/4$ 波長板としてより広い波長領域で使用でき、耐久性にも優れたものとするためには、粘着剤を用いて積層するのが好ましい。

【0019】円偏光板

本発明の広帯域 $1/4$ 波長板は、偏光板と積層すること

により円偏光板として機能する。本発明の $1/4$ 波長板と偏光板とを積層してなる円偏光板は、反射型液晶表示装置に用いた場合に、表示のカラーバランスが優れ、コントラストが良好で鮮明な表示をすることができる。また、反射防止フィルターとして用いた場合、 $400 \sim 700 \text{ nm}$ の広波長領域に亘り充分な反射防止機能を発揮する。本発明の広帯域 $1/4$ 波長板と偏光板とを積層するには、 $1/2$ 波長板 (A) と偏光板とを接着剤層を介して積層する。この場合において、偏光板の偏光軸と $1/2$ 波長板 (A) の遅相軸との交差角が $13^\circ \sim 17^\circ$ 、好ましくは $14^\circ \sim 16^\circ$ になるようにして積層する。

【0020】

【実施例】以下に、製造例、実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。これらの例中の〔部〕及び〔%〕は、特に断わりのない限り重量基準である。ただし本発明は、これらの製造例、実施例のみに限定されるものではない。

【0021】各種の物性の測定は、下記の方法に従って行った。

(1) 分子量

テトラヒドロフラン (THF) を溶媒にして GPC で測定し、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) を求めた。

(2) 分子量分布

テトラヒドロフラン (THF) を溶媒にして GPC で測定し、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) を求め、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) を算出した。

(3) ガラス転移温度 (T_g)

JIS K 7121 に基づいて DSC にて測定した。

(4) 水素添加率

重合体の主鎖及び芳香環の水素添加率は、 $^1\text{H-NMR}$ を測定し算出した。

(5) シートの膜厚

オフライン厚み計測装置 (山文電気製: TOF-4R) を用いて測定した。

【0022】(6) 揮発成分量の測定法

フィルムの含有揮発成分量は、ガスクロマトグラフィーにより、分子量 200 以下の成分の合計として定量した。

(7) 飽和吸水率の測定法

フィルムの飽和吸水率は、JIS K 7209 に準じて測定した。

(8) レターデーション値 (R_e) の測定

王子計測機器 (株) 製 KOBRA-21ADH により測定した。

(9) 広帯域 $1/4$ 波長板の光学性能

下記の方法で製造した円偏光板を、反射板を付設する反

射型液晶表示素子に設置し、液晶表示素子の表示を黒表示（前面を黒に表示する）にし、前記円偏光板を通して観た黒表示の鮮明度を評価した。黒表示の黒のトーンが画面全面に亘り均一かつ濃いトーンである場合を〔良好〕、黒表示の黒のトーンが薄いトーンである場合を〔やや不良〕、黒のトーンが画面全面に渡り不均一であったり、灰色がかって見える場合を〔不良〕とする。

（10）耐久性評価

上記において光学性能を評価した円偏光板設置の液晶表示素子2個をそれぞれ以下の環境に放置し、

（耐久試験A）温度25℃、湿度40%の環境下に30日間放置

（耐久試験B）温度25℃、湿度80%の環境下に30日間放置

それぞれの円偏光板を通して観察した黒表示の状態を評価した。黒表示の均一性やトーンが変化していないものを〔良好〕とし、画面の縁周辺部が灰色がかって見える（白抜けしている）もの（図2に示す）を〔不良〕とする。

【0023】〔製造例1〕窒素雰囲気下、脱水したシクロヘキサン500部に、1-ヘキセン0.82部、ジブチルエーテル0.15部、トリイソブチルアルミニウム0.30部を室温で反応器に入れ混合した後、45℃に保ちながら、トリシクロ〔4.3.0.1^{2,5}〕デカー3,7-ジエン（ジシクロペンタジエン、以下、DCPと略記）80部、1,4-メタノー1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン（以下、MTFと略記）50部、及びテトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕ドデカー3-エン（以下、TCDと略記）70部からなるノルボルネン系モノマー混合物と、六塩化タングステン（0.7%トルエン溶液）40部とを、2時間かけて連続的に添加し重合した。重合溶液にブチルグリシジルエーテル1.06部とイソプロピルアルコール0.52部を加えて重合触媒を不活性化し重合反応を停止させた。

【0024】次いで、得られた開環重合体を含有する反応溶液100部に対して、シクロヘキサン270部を加え、さらに水素化触媒としてニッケル-アルミナ触媒（日揮化学社製）5部を加え、水素により5MPaに加圧して攪拌しながら温度200℃まで加温した後、4時間反応させ、DCP/MTF/TCD開環重合体水素化ポリマーを20%含有する反応溶液を得た。濾過により水素化触媒を除去した後、酸化防止剤（チバスペシャリティ・ケミカルズ社製；イルガノックス1010）を、得られた溶液に添加して溶解させた（重合体100部あたり0.1部）。次いで、円筒型濃縮乾燥器（日立製作所製）を用いて、温度270℃、圧力1kPa以下で、溶液から、溶媒であるシクロヘキサン及びその他の揮発成分を除去しつつ水素化ポリマーを熔融状態で押出機からストランド状に押出し、冷却後ペレット化して回収し

た。重合体中の各ノルボルネン系モノマーの共重合比率を、重合後の溶液中の残留ノルボルネン類組成（ガスクロマトグラフィー法による）から計算したところ、DCP/MTF/TCD=40/25/35でほぼ仕込組成に等しかった。この開環重合体水素添加物の、重量平均分子量（Mw）は35,000、水素添加率は99.9%、Tgは134℃であった。

【0025】〔製造例2〕DCP170部と8-エチル-テトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕

ドデカー3-エン（以下、ETDと略記）30部とからなるノルボルネン系モノマー混合物を用いた以外は、製造例1同様に重合及び水素添加反応を行い開環重合体水素添加物を得た。この開環重合体水素添加物の、重量平均分子量（Mw）は35,000、水素添加率は99.9%、Tgは105℃であった。

【0026】〔製造例3〕窒素雰囲気下、脱水したトルエン600部と、1-ヘキセン30部と、8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕ドデカー3-エン200部とを室温で反応器入れ混合した後、この溶液を60℃に加熱した。次いで、反応器内の溶液に、重合触媒としてトリエチルアルミニウム（1.5モル/l）のトルエン溶液0.5部と、t-ブタノールおよびメタノールで変性した六塩化タングステン（t-ブタノール：メタノール：タングステン=0.35モル：0.3モル：1モル）のトルエン溶液（濃度0.05モル/l）3.0部とを添加し、この系を80℃で3時間加熱攪拌し重合した。次いで、得られた開環重合体を含有する反応溶液400部に対して、水素化触媒としてRuHCl(CO)[P(C₆H₅)₃]3.0部を加え、水素により10MPaに加圧して攪拌しながら温度165℃まで加温した後、3時間反応させ、8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕-3-ドデセン開環重合体水素化ポリマーを24%含有する反応溶液を得た。得られた溶液に、酸化防止剤（チバスペシャリティ・ケミカルズ社製；イルガノックス1010）を、重合体100部あたり0.3部添加して溶解させた。次いで、円筒型濃縮乾燥器（日立製作所製）を用いて、温度295℃、圧力1kPa以下で、溶液から、溶媒であるトルエン及びその他の揮発成分を除去しつつ水素化ポリマーを熔融状態で押出機からストランド状に押出し、冷却後ペレット化して回収した。この開環重合体水素添加物の、重量平均分子量（Mw）は72,000、水素添加率は99.9%、Tgは167℃であった。

【0027】〔製造例4〕円筒型濃縮乾燥器の、温度を270℃、圧力を10kPaに変えた以外は製造例1同様に重合及び水素添加反応を行い開環重合体水素添加物を得た。この開環重合体水素添加物の、重量平均分子量（Mw）は35,000、水素添加率は99.9%、T

g は 132°C であった。

【００２８】〔実施例１〕製造例１で得られたペレットを、空気を流通させた熱風乾燥器を用いて７０℃で２時間乾燥して水分を除去した後、６５mmφのスクリーを備えた樹脂溶融混練機を有するＴダイ式フィルム溶融押出し成形機を使用し、溶融樹脂温度２４０℃、Ｔダイの幅３００mmの成形条件で、厚さ１００μmのフィルムを押出し成形した。得られた１００μmのフィルムを、１００mm／秒の延伸速度、延伸温度１４０℃の自由収縮の一軸延伸によって延伸し、以下の２種類の波長板を製造した。

①延伸倍率 1.3 倍に延伸したもの：1/2 波長板 (A)

②延伸倍率 1.5 倍に延伸したもの：1/4 波長板 (B)

波長板 (A) 及び波長板 (B) の揮発成分量及び飽吸水率を上記方法により測定したところ、いずれも、それぞれ 0.01% 以下、0.007% であった。また、波長板 (A) 及び波長板 (B) の波長 550 nm のレターデーション値 [Re (550)] は、それぞれ、265 nm、132.5 nm であり、Re (550) と、波長 450 nm のレターデーション値 [Re (450)] との比 $\text{Re (450)} / \text{Re (550)}$ はいずれも 1.0051 であった。

【００２９】市販の二液型ウレタン系接着剤（主剤：ポリエステル系ポリウレタン樹脂の酢酸エチル溶液、日本ポリウレタン社製WWA-608S、硬化剤：ポリイソシアネートの酢酸エチル溶液、日本ポリウレタン社製HARDENER110）を、主剤：硬化剤＝１００：１０の重量比で混合し、これに酢酸ブチル及びシクロヘキサンを、いずれも固形分に対して２％となるように添加し、次いで、全固形分濃度が２０％となるように酢酸エチルで希釈した。これを接着剤１とする。

【００３０】上記の波長板（Ａ）の両面に、接着剤１をロールコータを用いて塗布し、１００℃の温風を風速１０ｍ／秒で９０秒間吹付けて接着剤を乾燥させた。次いで、上記波長板（Ａ）の一面に上記波長板（Ｂ）を、それぞれの遅相軸の交差角が５９°になるように貼り合わせ、波長板（Ａ）のもう一面に偏光板（染色した延伸ポリビニルアルコール偏光膜の両面にトリアセチルセルローズ保護膜を接着したもの）を、偏光板の偏光軸と波長板（Ａ）の遅相軸との交差角が１５°になるように貼り合せ、熱圧着ロールにより７０℃で圧着し、４０℃で３日間エージングし、円偏光板を得た。円偏光板の貼り合せ構成を図１に示す。

【0031】上記円偏光板を、裏面に反射板を有する液晶表示素子上に、 $1/4$ 波長板(B)が該液晶表示素子に対面するように設置し、上記方法により光学性能及び耐久性を評価した。結果を表1に記載する。

[0 0 3 2]

【表 1】

	1/2 液晶板 (A)			1/4 液晶板 (B)			交差角 1	評価		
	Re (550) (nm)	揮発成分 (wt%)	飽和 吸水率	Re (550) (nm)	揮発成分 (wt%)	飽和 吸水率		光学性能	耐久試験	
実施例1	265	1.005	≤0.01	0.007%	132.5	1.005	≤0.01	0.007%	良好	良好
実施例2	265	1.005	≤0.01	0.007%	132.5	1.005	≤0.01	0.007%	良好	良好
比較例1	265	1.010	0.5	0.20%	132.5	1.010	0.52	0.20%	やや不良	不良
比較例2	265	1.010	≤0.01	0.20%	132.5	1.010	≤0.01	0.20%	やや不良	不良
比較例3	265	1.005	0.19	0.007%	132.5	1.005	0.2	0.007%	良好	不良
比較例4	265	1.005	≤0.01	0.007%	132.5	1.005	0.2	0.007%	良好	不良

交差角 1: 1/2 波長板 (A) の遅相軸と 1/4 波長板 (B) の遅相軸との交差角

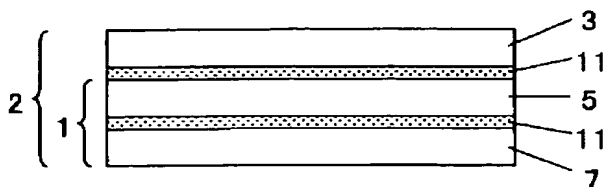
【0033】〔実施例2〕製造例2で得られたペレットを用いた以外は、実施例1同様に1/2波長板(A)及び1/4波長板(B)を得た。波長板(A)及び波長板(B)の揮発成分量、飽和吸水率、 $Re(550)$ 及び $Re(450)/Re(550)$ を表1に記載する。以下、実施例1同様に円偏光板を製造して液晶表示素子上に設置し、光学性能及び耐久性を評価した。結果を表1に記載する。

【0034】〔比較例１〕製造例３得られた樹脂を、トルエンに３０％濃度になるように溶解し、ＰＥＴフィルム（東レ（株）製、ルミラー）にバーコーターを用いて、４００μｍの膜厚みになるように塗布し、これを５０℃で一次乾燥の後、９０℃で二次乾燥を行い、次いでＰＥＴフィルムより剥離させて厚さ１００μｍの樹脂フ

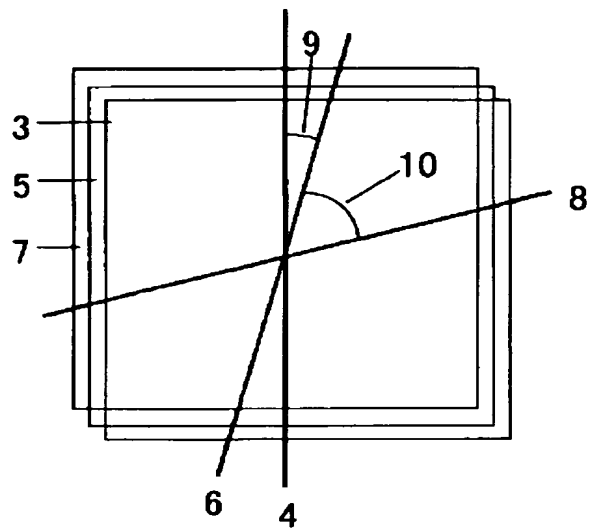
【0037】〔比較例4〕製造例4で得られたペレットを用いた以外は、実施例1と同様の方法で1/4波長板(B)を得、製造例1で得られたペレットを用いて実施例1同様に1/2波長板(A)を得た。波長板(A)及び波長板(B)の揮発成分量、飽和吸水率、 $Re(550)$ 及び $Re(450)/Re(550)$ を表1に記載する。以下、実施例1同様に円偏光板を製造して液晶表示素子上に設置し、光学性能及び耐久性を評価した。結果を表1に記載する。

1 2… 液晶表示素子の不良（白抜け）

【图 1】



【図2】



【図3】

